文章编号:1674-2869(2024)04-0390-08

CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的制备及其性能研究

田宇航,战胜祺,周明钰,雷若兰,郑华明*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为了延长食品的货架期和减少白色污染,利用埃洛石纳米管(HNTs)负载肉桂精油(CEOs)得到CEOs/HNTs纳米粒子。将其添加到聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)树脂中,进行熔融共混挤出,制备出具有抗菌效果的复合薄膜。热重分析表明HNTs对CEOs的初始负载率约为10%;场发射扫描电子显微镜显示HNTs长度为500~1 500 nm,直径为50~100 nm,CEOs/HNTs纳米粒子均匀地分散在PBAT薄膜中。与PBAT薄膜相比,CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的力学性能得到提高,透光和透水等物理性能在一定程度上得到改善。对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果可以达到93%和97%。同时在对草莓的保鲜试验中,取得了很好的保鲜效果。

关键词:肉桂精油;埃洛石纳米管;纳米粒子;复合薄膜
中图分类号:TB383.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202311007

Preparation and properties of CEOs/HNTs/PBAT composite films

*TIAN Yuhang, ZHAN Shengqi, ZHOU Mingyu, LEI Ruolan, ZHENG Huaming**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To prolong the shelf life of food and reduce plastic pollution, halloysite nanotubes were loaded with cinnamon essential oils (CEOs/HNTs). Then, the CEOs/HNTs were added to poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) resin and melted, blended and extruded to prepare composite films with antibacterial effects. Thermogravimetric analysis shows that the loading rate of the halloysite nanotubes is about 10%. The results of field emission scanning electron microscope indicate the length of the HNTs is 500−1 500 nm and the diameter is 50−100 nm. Also, CEOs/HNTs nanoparticles are evenly distributed in the PBAT resin. Compared with PBAT films, the mechanical properties of CEOs/HNTs/PBAT composite films are improved, and the physical properties such as light and water transmission are improved to a certain extent. The antibacterial activity against Staphylococcus aureus and Escherichia coli reached 93% and 97%, respectively. At the same time, a good freshness-keeping effect was obtained in the freshness-keeping experiment of strawberry.

Keywords: cinnamon essential oils; halloysite nanotubes; nanoparticles; composite films

近年来,传统塑料包装材料的大量使用已经对环境造成了严重的危害[1],随着人们环境保护意识的日益增强,生物塑料作为传统包装材料的理想替代材料,尤其是可生物降解材料已引起全球范围内的广泛关注[2]。聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯[poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT]是可生物降解塑料中应用前景最好的材料之一[3],在自然堆肥条件下即可完全降解,不会留下

收稿日期:2023-11-14
基金项目:武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022224)
作者简介:田宇航,硕士研究生。Email:3480432439@qq.com
***通信作者**:郑华明,博士,教授。Email:hmz_416@wit.edu.cn
引文格式:田宇航,战胜祺,周明钰,等. CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的制备及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(4):390-397.

任何有毒残留物且不会产生微塑料[4-5]。PBAT树脂作为包装材料可以在很大程度上缓解环境中的白色污染问题。

食品在自然存放条件下的保质期有限，为延长其保鲜期，人们通常采用化学助剂。然而，这些添加剂可能对人体健康产生潜在危害。因此，学者们逐渐将研究重点转向天然抗菌物质[6]。其中，肉桂精油（cinnamon essential oils，CEOs）作为一种天然植物精油，主要从肉桂树皮和枝叶中提取，其主要成分为肉桂醛，所占质量分数高达75%以上[7]。CEOs符合《食品安全国家标准：食品添加剂使用标准》（GB 2706—2014）中食品用合成香料标准，同时被美国食品和药物管理局（FDA）、美国香料和提取物制造商协会（FEMA）和欧洲委员会认可的、安全的食品添加剂[8]。CEOs因其具有广谱抑菌和抗氧化作用，在食品保鲜方面受到了广泛的关注[9]。但由于CEOs不溶于水且具有强挥发性，不利于食品的长期保鲜，在一定程度上限制了其在食品领域的应用。现有文献报道，精油的使用方法主要有利用脂质体、乳液[10]或使用封装载体将精油封装[11]，以延缓其释放速率，从而更好地应用到食品包装领域。埃洛石纳米管（halloysite nanotubes，HNTs）是一种天然硅酸盐矿物，主要成分为氧化硅和氧化铝，具有良好的生物相容性[12]。HNTs的中空管状结构和较大的长径比，使HNTs成为用于缓释控释的理想载体[13]。

为了保证食品的新鲜度和安全性，通过在与食品接触的材料中添加天然抗菌物质抑制微生物的生长，从而增加食品的保质期。本文采用CEOs作为抗菌剂，HNTs作为封装载体，PBAT作为基体树脂，制备出具有抗菌效果的复合薄膜，并对薄膜的各项性能进行了研究。

1　实验部分

1.1　试剂与材料

PBAT（浙江华峰环保材料有限公司）；HNTs（丹江口市顺和化陶填料厂）；CEOs（纯度＞90%，水南威霸药用香料油提炼厂）；超纯水（实验室自制）；六偏磷酸钠、无水乙醇（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）；草莓（市售，挑选大小均一、表面无损伤、颜色饱和的草莓进行保鲜实验）。

1.2　实验方法

1.2.1　HNTs的提纯　按照文献[14]的方法并稍加修改，将埃洛石粉末加入超纯水中，配制成质量分数为10%的悬浮液，超声分散30 min。加入相对HNTs质量分数为0.5%的六偏磷酸钠，在60 ℃下搅拌2 h，静置6 h后去除底部沉淀物。将上层悬浮液以1 000 r/min的转速离心5 min，收集悬浮液烘干后球磨，40 μm孔径滤网过筛，得到提纯后的HNTs。

1.2.2　CEOs/HNTs纳米粒子的制备　使用循环负压法制备CEOs/HNTs纳米粒子。实验方法按照文献[15]的方法并稍加修改，将提纯的HNTs与CEOs按照质量比1∶2（CEOs恰好能完全浸没HNTs）的比例混合，随后超声分散30 min；放入真空干燥箱中，抽真空至−0.1 MPa（此时真空干燥箱内部压强为0 MPa），保压30 min，立即打开阀门，泄压。重复上述步骤3次即完成HNTs对CEOs的负载。将CEOs/HNTs分散液放入离心机中以8 000 r/min转速离心10 min，收集沉淀物，并用无水乙醇洗涤掉HNTs表面的CEOs，自然风干12 h，充分研磨后得到CEOs/HNTs纳米粒子。

1.2.3　CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的制备　首先对CEOs/HNTs纳米粒子进行表面改性。将制备的CEOs/HNTs纳米粒子放入高速混合机中，设置加热温度为70 ℃，启动高速混合机后依次加入一定量的钛酸酯偶联剂和硬脂酸，搅拌10 min。前期实验结果显示HNTs的添加量为10%时，薄膜的力学性能最优，所以将表面改性的CEOs/HNTs纳米粒子与PBAT按照质量比为1∶9充分混合，在双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒，各区的温度设定为160、160、165、165、170、170、170、165、160 ℃，螺杆转速为60 r/min；随后用吹膜试验机将制备的颗粒进行吹膜，各区的温度设定为160、170、170、160 ℃。

1.3　表征方法

1.3.1　纳米粒子的FTIR分析　采用溴化钾压片法，使用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR）（Nicolet Impact 420，美国）对CEOs、HNTs、CEOs/HNTs纳米粒子进行FTIR光谱测试，扫描波数范围为4 000~500 cm^{-1}。

1.3.2　纳米粒子和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的热重分析　使用综合热分析仪（STA 409 PC，德国）表征CEOs/HNTs纳米粒子和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的热重（thermogravimetric，TG）曲线。测试环境为氮气氛围，温度区间40~800 ℃，升温速率20 ℃/min。

1.3.3　HNTs和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的微观形貌　将CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜在液氮中进行脆断，然后对HNTs和薄膜的表面、断面进行

喷金处理，使用场发射扫描电子显微镜（field emission scanning electron microscope，FESEM）（Gemini SEM 300，Zeiss，德国）观察样品的微观形貌，加速电压为3.0 kV。

1.3.4 薄膜的机械性能 将不同种类薄膜裁成150 mm×15 mm的长方形样条，测量每个样条的厚度；夹具间距离为50 mm，拉伸速率为100 mm/min，每组试样测试5次，取平均值。根据式（1）和式（2）分别计算薄膜的拉伸强度（σ）和薄膜的断裂伸长率（E）。

$$\sigma = \frac{F}{15 \cdot d} \tag{1}$$

式（1）中：σ为薄膜的拉伸强度，MPa；F为薄膜拉伸过程中承受的最大拉力，N；d为薄膜的厚度，mm。

$$E = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \tag{2}$$

式（2）中：E为薄膜的断裂伸长率，%；L为薄膜断裂时的长度，mm；L_0为2个夹具之前的初始距离，mm。

1.3.5 薄膜的透光性能 使用透光率测定仪（SGW-810，广州标际包装设备有限公司）对不同种类的薄膜进行透光率测试。取表面平整、无褶皱、无污染的薄膜样品，将其固定在夹具上，进行透光率测试，每组测试3次。

1.3.6 薄膜的透湿性能 使用水蒸汽透过率仪（W405L，广州标际包装设备有限公司）对不同种类的薄膜进行测试。测试前将薄膜在23 ℃，相对湿度50%的环境中平衡24 h，每组样品测试3次。

1.3.7 薄膜的透氧性能 使用氧气透过率仪（N530 2.0，广州标际包装设备有限公司）对不同种类的薄膜进行测试。测试前将薄膜在23 ℃，相对湿度50%的环境中平衡24 h，测试气体为高纯氧气（纯度为99.999%，纯度以体积分数表示），每组样品测试3次。

1.3.8 CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的抗菌性能分析 采用平板计数法研究薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果[16]。将活化后的菌液加入试管并稀释至细菌菌落总数为10^5~10^6 mL^{-1}，分别将质量分数为1.0%、1.5%、2.0%的CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜加入到菌液中，不加复合薄膜的菌液作为对照组。将试管放入恒温培养箱中，在37 ℃条件下振荡培养24 h，然后取一定量稀释后的菌液涂覆在琼脂培养基上，放入恒温培养箱中，在37 ℃的条件下培养24 h后观察各培养皿中的菌落数量。利用菌落数计算抑菌率（I）。计算公式如式（3）所示：

$$I = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \tag{3}$$

式（3）中：A_0为不加薄膜的菌落数，A_1为添加CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的菌落数。

1.3.9 CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的保鲜性能分析 以新鲜、表面无损伤的草莓为研究对象，考察CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜对草莓的保鲜效果。分别使用PBAT薄膜和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜对草莓进行独立封装，随后放入恒温恒湿培养箱中，设置温度为30 ℃，相对湿度为90%，未进行任何包装的草莓作为参考对照组，观察草莓的新鲜程度。

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子的FTIR分析

从图1可以看出，CEOs在2 815、2 742 cm^{-1}处为醛基中C—H的伸缩振动峰，1 677 cm^{-1}处为醛基中C=O伸缩振动峰，749、689 cm^{-1}处为苯环中C—H面外弯曲振动峰[17]，由此推断CEOs中的主要成分为肉桂醛；埃洛石在3 695、3 622 cm^{-1}处分别为Si—O四面体、Al—O八面体构成的层状结构共享面上的内羟基伸缩振动峰和非共享面内羟基的伸缩振动峰，附近的吸收峰表明羟基与层间水的氢键存在，1 643 cm^{-1}处为埃洛石中水分子的弯曲振动峰，1 086、1 033 cm^{-1}处为Si—O伸缩振动峰，913 cm^{-1}处为羟基（—OH）弯曲振动峰[18-19]；CEOs/HNTs纳米粒子在1 674 cm^{-1}处增加了1个新峰，为CEOs中醛基中的C=O的伸缩振动峰，但是峰的强度变弱，并且在2 815、2 742 cm^{-1}处醛基中的C—H的伸缩振动峰消失，这表明HNTs中成功负载了CEOs，但负载的CEOs含量较少，峰的强度变弱或不明显。

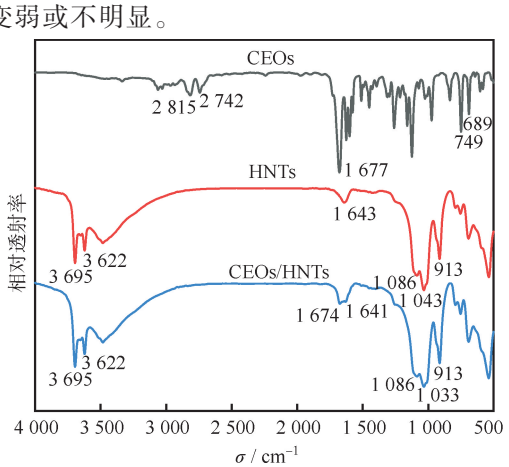

图1 CEOs、HNTs和CEOs/HNTs纳米粒子的FTIR谱

Fig. 1 FTIR spectra of CEOs, HNTs and CEOs/HNTs nanoparticles

2.2　纳米粒子和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的TG分析

图2(a)为HNTs、CEOs、CEOs/HNTs纳米粒子的TG曲线。HNTs纳米粒子的质量损失主要出现在450~600 ℃温度区间内，质量损失约8.5%，这是由HNTs中羟基脱水而产生的质量损失[20]。CEOs纳米粒子的TG曲线在50 ℃时开始下降，这是因为CEOs受热挥发而产生的质量损失，直到215 ℃时出现1个明显拐点，之后随温度的升高CEOs的质量基本不再发生变化，表明CEOs已经完全热分解[21]。CEOs/HNTs纳米粒子的TG曲线有2个明显的失重区间，分别是100~220 ℃和450~550 ℃。前期失重主要为负载到HNTs中的CEOs的质量损失，质量损失约10%，由此推断HNTs中CEOs的负载率约为10%；后期失重主要为HNTs中羟基脱水而产生的质量损失。

图2(b)为HNTs/PBAT复合薄膜和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的TG曲线。由图2(b)可知，HNTs/PBAT复合薄膜和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的质量损失主要出现在350~450 ℃温度区间内，这是由于PBAT树脂的分解而产生的质量损失[22]。在200~400 ℃温度区间，CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜与HNTs/PBAT复合薄膜相比，质量损失有明显的下降趋势。CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜与未负载精油的HNTs/PBAT复合薄膜相比，损失的质量约为0.6%，这是由于CEOs/HNTs纳米粒子经过2次螺杆挤出后其中的CEOs产生了一定量的损失。

对图2(b)中复合薄膜的TG曲线进行一阶求导，探究CEOs对复合薄膜的热分解速率的影响。如图2(c)所示，复合薄膜的最大热分解速率温度(T_p)因CEOs的加入而略微向高温方向移动，HNTs/PBAT复合薄膜的T_p约为416 ℃，而CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的T_p约为418 ℃，所以少量的CEOs有利于提高复合薄膜的最大热分解速率温度，使复合薄膜的热稳定性提高。这是因为CEOs含有抗氧化物质，可以减少氧化反应在高温下对薄膜的影响，从而提高复合薄膜的热稳定性。

2.3　HNTs与CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的微观形貌

图3(a)和图3(b)是HNTs的FESEM图，可以看出，埃洛石是一种中空管状结构，长度为500~1 500 nm，纳米管直径为50~100 nm，这与文献[23]中所描述的埃洛石的形貌基本一致。这种两端开口的管状结构为成功负载CEOs提供了可能

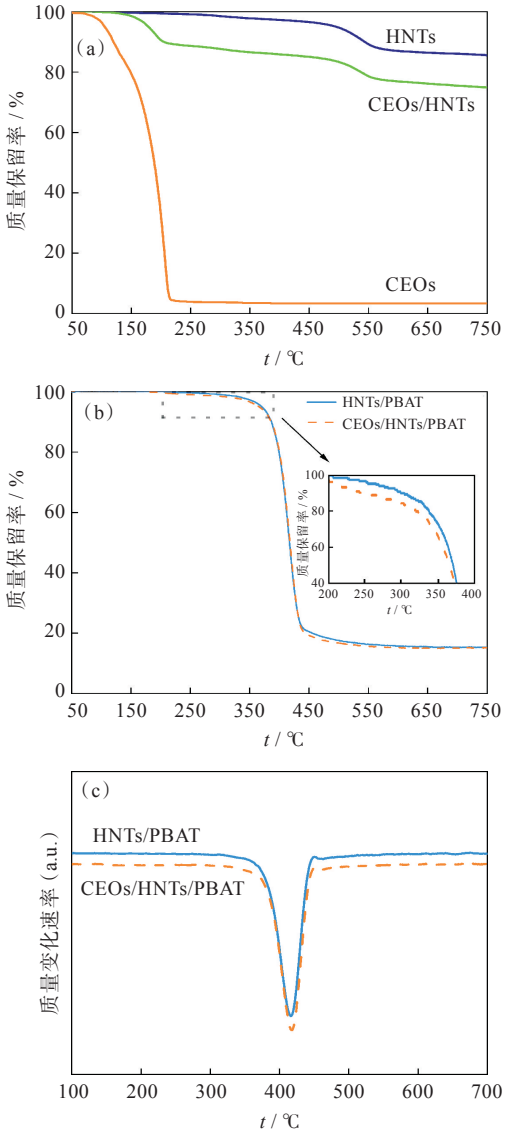

图2　(a)CEOs、HNTs和CEOs/HNTs纳米粒子的TG曲线；HNTs/PBAT、CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的TG曲线(b)和DTG曲线(c)

Fig. 2　(a)TG curves of pure CEOs, HNTs, CEOs/HNTs nanoparticles; TG curves (b) and DTG curves (c) of HNTs/PBAT and CEOs/HNTs/PBAT composite films

性。由图3(c)可见，CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜表面较平整，可见少许突起白点，这些白点应为团聚的HNTs颗粒[24]。微观形貌表明，改性后的CEOs/HNTs纳米粒子在PBAT基体树脂中具有较为良好的分布；从CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的断面形貌[图3(d)]可以看出埃洛石在薄膜中交错分布，且断面上有一些微孔，这可能是CEOs挥发后留下的气孔。如图3(e)所示，HNTs垂直分布于薄膜的断面，图中白色圆圈为HNTs的管口，从图3(f)中可见，HNTs水平分布于薄膜断面。HNTs被PBAT树脂紧密包裹，并且与PBAT树脂间的界面结合状态

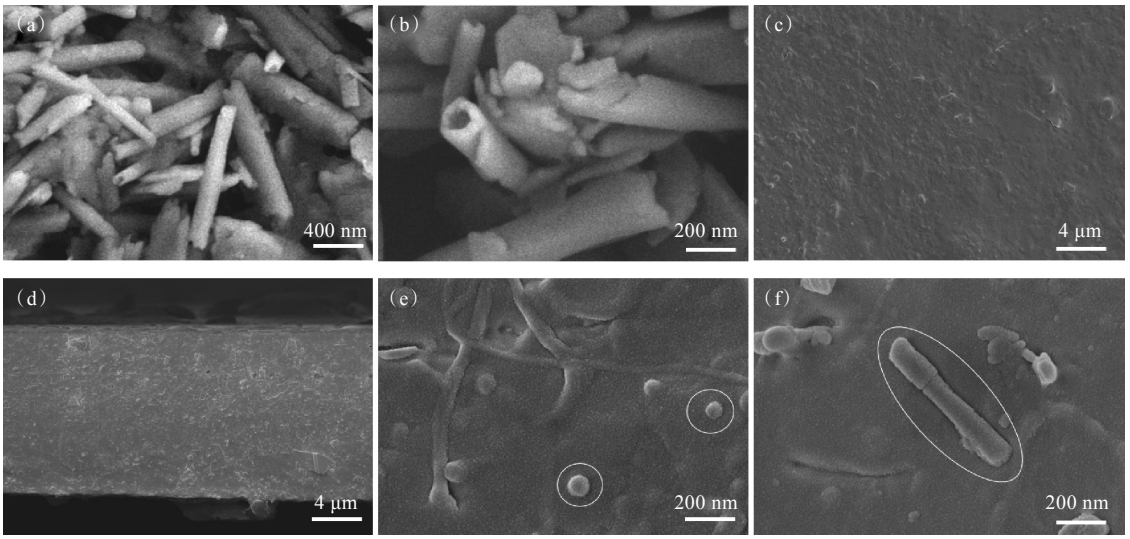

图3 HNTs(a,b)的FESEM图;复合薄膜的表面(c)和断面(d,e,f)的FESEM图

Fig. 3 FESEM images of halloysite nanotubes (a,b);
FESEM images of surface (c) and cross section (d,e,f) of the composite films

良好,这有利于应力在PBAT树脂和HNTs之间有效传递,提高复合薄膜的力学性能。

2.4 薄膜的机械性能分析

从图4中可见,PBAT薄膜、HNTs/PBAT复合薄膜和CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的纵向拉伸强度和断裂伸长率都要高于横向拉伸强度与断裂伸长率,这与吹膜过程中聚合物网络的取向有关[25]。与PBAT薄膜相比,添加了HNTs的HNTs/PBAT复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都得到了一定程度的提升,这是因为外界的应力从PBAT基体树脂有效地转移到HNTs纳米填料上。PBAT树脂与HNTs纳米填料之间的有效应力传递依赖于之间具有良好的分散性和强附着力。良好的分散性使PBAT基体中的应力集中最小化,而基体树脂与纳米填料之间的强附着力证实了应力的传递[26]。CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的拉伸强度进一步提升,这可能是由于CEOs负载到HNTs中,一定程度上降低了薄膜中HNTs的绝对含量,较少的HNTs填料会更好地分散在PBAT基体树脂中,颗粒间团聚体会更少,从而应力集中的点也相应地减少,所以薄膜的拉伸强度会上升。CEOs在PBAT树脂中也会起到一定的反增塑作用,从而使薄膜的拉伸强度上升[27]。

2.5 薄膜的透光性能分析

不同薄膜的透光率见表1。与PBAT薄膜相比,CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的透光率略有下降,这是因为HNTs加入到PBAT树脂中,使薄膜的颜色发生改变,薄膜的透明度降低。部分光线穿过薄膜时会被薄膜中的HNTs遮挡,从而使薄膜的透光率降低。通常,食品需要在避光条件下储存,所以食品包装薄膜的透光率越低,在一定程度越能延长食品的保质期[28]。

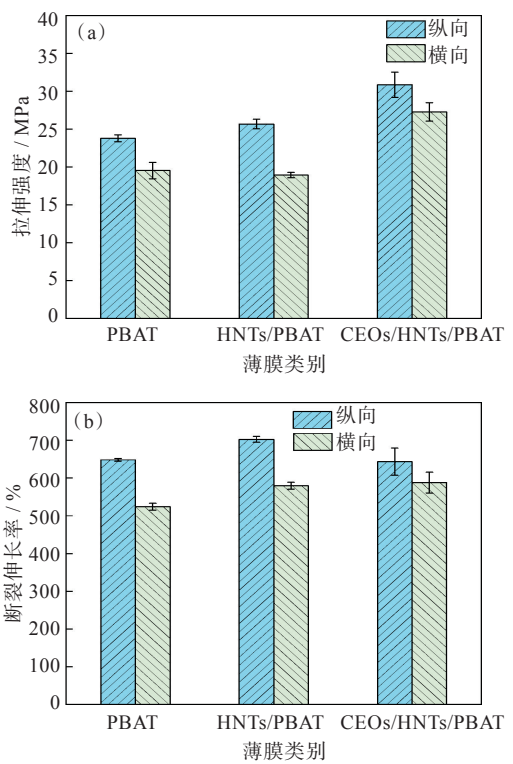

图4 不同薄膜的拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)

Fig. 4 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of different films

2.6 薄膜的透水性能分析

如表1所示,与PBAT薄膜相比,加入CEOs/

表1　不同薄膜的透光、透水和透氧性能

Tab. 1　Light, water and oxygen permeability of different films

样品	透光率 / %	水蒸气透过率 / [g/(m²·d)]	氧气透过率 / [cm³/(m²·d·MPa)]
PBAT	76.09±1.19	185.63±1.97	412.27±20.69
CEOs/HNTs/PBAT	70.79±2.98	198.27±1.14	136.85±10.15

注：表中数值为均值±标准差。

HNTs纳米粒子后薄膜的水蒸汽透过率略有上升。可能是因为HNTs产生了部分团聚，使HNTs与PBAT树脂之间的界面结合处出现了少许空隙或缺陷，为水蒸汽提供了更多的扩散通道，使得水蒸气更容易通过薄膜。食品包装薄膜的目的之一是控制食品与周围环境之间的水分传递[29]。对于一些呼吸作用较强的食物，包装薄膜应该具有较高的水蒸汽透过率。这能够避免因呼吸作用产生的水蒸气在包装袋上凝结，使包装系统内部的湿度变大，造成微生物快速生长的情况，从而延长食品的保质期限。

2.7　薄膜的透氧性能分析

很多食物中都含有一定量的易被氧化变质的成分，所以有一定氧气阻隔性的包装材料是延长食物货架期的重要条件。2种薄膜的氧气透过率如表1所示，与PBAT薄膜相比，CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的氧气透过率下降了67%，这是因为HNTs具有较大的长径比，氧气被迫通过更长的路径才能进行渗透。通过添加HNTs降低氧气透过率也表明HNTs的良好取向[24]。

2.8　CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的抗菌性能分析

CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果如图5所示。随着添加CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的质量分数的增加，抗菌效果愈加明显，琼脂培养基上生长的菌落逐渐减少。当添加复合薄膜的质量分数为2.0%时，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别达到了93%和97%，这表明CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜具有很好的抗菌性能。

2.9　CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的保鲜应用

从图6可见，3组草莓的外观在前2 d基本无变化，均表皮紧实，表面颜色亮丽。第3 d时，空白对照组的草莓表面开始出现霉点，并且随着时间的延长，霉点逐渐增多增大，表皮颜色也逐渐暗淡，到第5 d时，空白对照组的草莓的表面出现大面积腐烂现象并有大量的菌斑产生。PBAT薄膜包装的草莓在第4 d时表面开始出现霉点，与空白对照组的草莓相比霉点的出现时间较晚，第5 d时草莓总体的腐败变质情况略好于空白对照组的草莓。而使用CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜包装的草莓始终没有出现发霉腐败的现象，第5 d时草莓仍具有良好的新鲜度，表皮依旧紧实。这表明CEOs/HNTs纳米粒子在草莓贮藏期间起到了很好的保鲜作用。

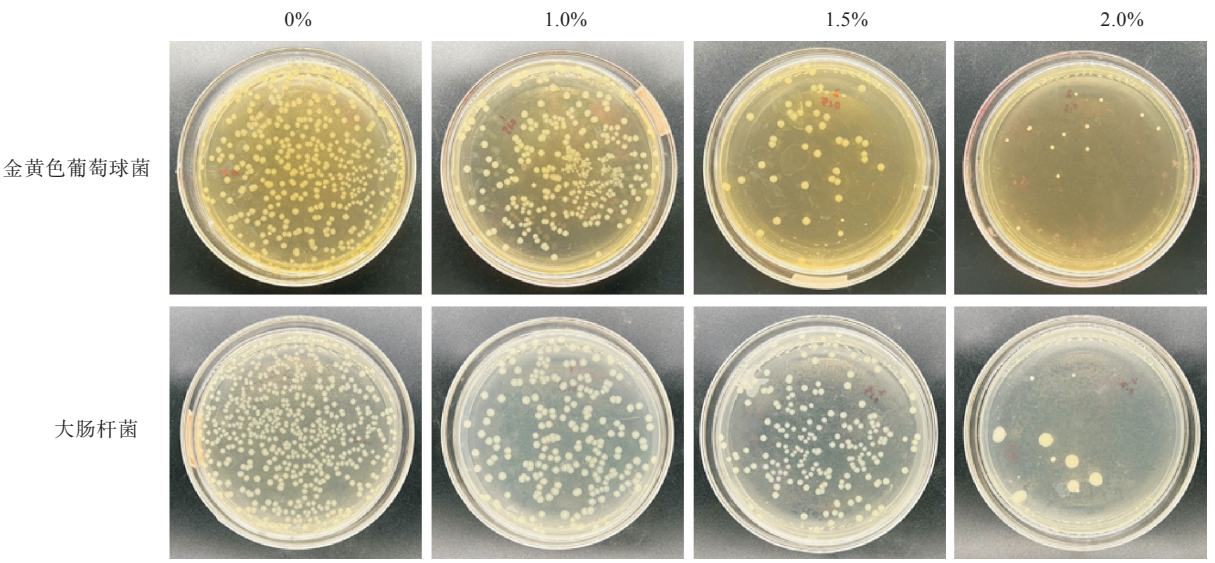

图5　不同质量分数CEOs/HNTs/PBAT复合薄膜的抗菌效果

Fig. 5　Antibacterial effects of CEOs/HNTs/PBAT nanoparticle composite films of different mass fractions

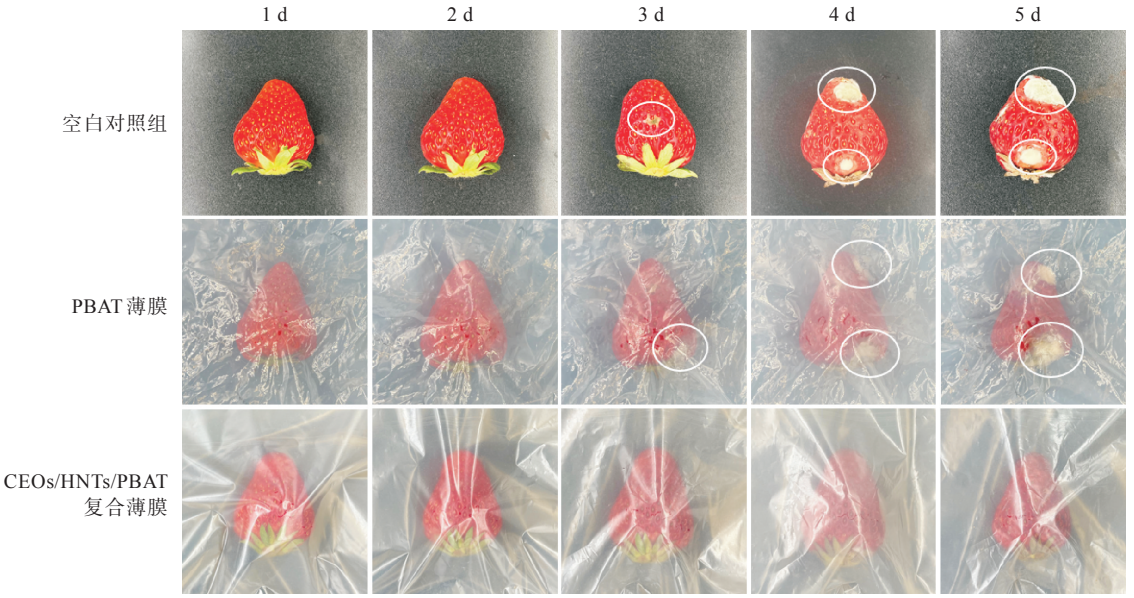

图6 不同包装下草莓的外观变化

Fig. 6 Changes in the appearance of strawberries in different packaging

3 结 论

通过循环负压法制备了CEOs/HNTs纳米粒子,将其与PBAT树脂熔融共混,制备出了抗菌复合薄膜。HNTs对CEOs的初始负载率为10%,经过热加工后CEOs有一定损失,但对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌仍具有很好的抗菌效果,CEOs的加入提高了复合薄膜的热稳定性。改性后的纳米粒子能够较均匀地分散在PBAT树脂中,并且纳米粒子的加入提高了复合薄膜的力学性能,改善了复合薄膜的透光、透水和透氧性能。复合薄膜对草莓有很好的保鲜效果,延长了草莓的保质期限。此薄膜可以应用于食品包装系统,提高食品的货架期,并且PBAT树脂可在自然界中被微生物完全分解为水和二氧化碳,其他原料均来源于自然界,也不会产生环境污染。

参考文献

[1] VAHEDIKIA N, GARAVAND F, TAJEDDIN B, et al. Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 177: 25-32.

[2] HASANIN M S, YOUSSEF A M. Ecofriendly bioactive film doped CuO nanoparticles based biopolymers and reinforced by enzymatically modified nanocellulose fibers for active packaging applications [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100979.

[3] 白娟,周兴平,解孝林. 微晶纤维素对两步拉伸挤出的PBAT/TPS共混材料的结构与性能的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2022, 44(5): 522-527, 533.

[4] WANG Y N, YANG H C, LI B J, et al. Poly(butylene adipate/terephthalate-co-glycolate) copolyester synthesis based on methyl glycolate with improved barrier properties: from synthesis to structure-property [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(19): 11074.

[5] HUANG T Q, QIAN Y S, WEI J, et al. Polymeric antimicrobial food packaging and its applications [J]. Polymers, 2019, 11(3): 560.

[6] 郑华明,王江丽,田宇航,等. pH驱动法负载香芹酚纳米颗粒的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 177-184.

[7] TOSUN M N, TAYLAN G, DEMIREL ZORBA N N. Antibacterial and antibiofilm activities of some plant essential oils and synergistic effects of cinnamon essential oil with vancomycin against *Clostridioides difficile: in vitro* study [J]. Letters in Applied Microbiology, 2022, 75(3): 598-606.

[8] 余春平,袁明. 肉桂醛的研究与应用进展[J]. 山东化工, 2022, 51(19): 97-99.

[9] CHUESIANG P, SANGUANDEEKUL R, SIRIPATRAWAN U. Enhancing effect of nanoemulsion on antimicrobial activity of cinnamon essential oil against foodborne pathogens in refrigerated Asian seabass (*Lates calcarifer*) fillets [J]. Food Control, 2021, 122: 107782.

[10] LIU Q, GAO Y, FU X, et al. Preparation of peppermint oil nanoemulsions: investigation of stability,

antibacterial mechanism and apoptosis effects [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 201: 111626.

[11] ZHENG H M, MEI J, LIU F J, et al. Preparation and characterization of carvacrol essential oil-loaded halloysite nanotubes and their application in antibacterial packaging [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100972.

[12] ROZHINA E, BATASHEVA S, MIFTAKHOVA R, et al. Comparative cytotoxicity of kaolinite, halloysite, multiwalled carbon nanotubes and graphene oxide [J]. Applied Clay Science, 2021, 205: 106041.

[13] DEB A K, BISWAS B, NAIDU R, et al. Mechanistic insights of hexavalent chromium remediation by halloysite-supported copper nanoclusters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126812.

[14] 梅军，王江丽，白越，等. 埃洛石纳米管负载香芹酚及其性能的研究[J]. 包装与食品机械，2022，40(2)：56-63.

[15] 郝明正，乔嘉欣，吕钊霞，等. 用埃洛石负载氨基磺酸胍制备阻燃丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业，2021，44(1)：47-50.

[16] ZHENG H M, WANG J L, YOU F, et al. Fabrication, characterization, and antimicrobial activity of carvacrol-loaded zein nanoparticles using the pH-driven method [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(16): 9227.

[17] SHI W W, YAN R X, HUANG L Q. Preparation and insecticidal performance of sustained-release cinnamon essential oil microemulsion [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(4): 1397-1404.

[18] OU T, WU Y H, HAN W X, et al. Synthesis of thickness-controllable polydopamine modified halloysite nanotubes (HNTs@PDA) for uranium(VI) removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424(Part A): 127208.

[19] PUMCHAN A, CHEYCHAROEN O, UNAJAK S, et al. An oral biologics carrier from modified halloysite nanotubes [J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(20): 9130-9136.

[20] ZHANG Y M, LI Y Q, ZHANG Y F, et al. Thermal behavior and kinetic analysis of halloysite-stearic acid complex [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 135(4): 2429-2436.

[21] SHAHIDI NOGHABI M, MOLAVEISI M. Microencapsulation optimization of cinnamon essential oil in the matrices of gum Arabic, maltodextrin, and inulin by spray-drying using mixture design [J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 43(2): e13341.

[22] KLINMALAI P, SRISA A, LAORENZA Y, et al. Antifungal and plasticization effects of carvacrol in biodegradable poly (lactic acid) and poly(butylene adipate terephthalate) blend films for bakery packaging [J]. LWT, 2021, 152: 112356.

[23] JELIĆ A, MARINKOVIĆ A, SEKULIĆ M, et al. Design of halloysite modification for improvement of mechanical properties of the epoxy based nanocomposites [J]. Polymer Composites, 2021, 42(5): 2180-2192.

[24] TORNUK F, SAGDIC O, HANCER M, et al. Development of LLDPE based active nanocomposite films with nanoclays impregnated with volatile compounds [J]. Food Research International, 2018, 107: 337-345.

[25] LAORENZA Y, HARNKARNSUJARIT N. Carvacrol, citral and α-terpineol essential oil incorporated biodegradable films for functional active packaging of Pacific white shrimp [J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130252.

[26] AHAMAD A, KUMAR P. Evaluation of mechanical, thermal, and morphological properties of PEEK/PEI matrix reinforced with halloysite nanotubes [J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60(14): 1557-1567.

[27] AHMED J, MULLA M, JACOB H, et al. Polylactide/poly (ε-caprolactone) /zinc oxide/clove essential oil composite antimicrobial films for scrambled egg packaging [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21: 100355.

[28] BAGDE P, NADANATHANGAM V. Mechanical, antibacterial and biodegradable properties of starch film containing bacteriocin immobilized crystalline nanocellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115021.

[29] BASIAK E, LENART A, DEBEAUFORT F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 348-356.

本文编辑：苗　变